

**PAT-NO:** JP359171126A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 59171126 A  
**TITLE:** ETCHANT FOR PALLADIUM

**PUBN-DATE:** September 27, 1984

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
SUGASHIRO, SHIYOUJIROU	
KIKUCHI, AKIRA	
IWATA, SEIICHI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD N/A	

**APPL-NO:** JP58044235  
**APPL-DATE:** March 18, 1983

**INT-CL (IPC):** H01L021/306 , C23F001/00

**US-CL-CURRENT:** 252/79.1 , 257/E21.215

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To totally eliminate the generation of unsatisfactory characteristics of a device by a method wherein, when the palladium silicide electrode of an Si semiconductor device is going to be formed into the prescribed form by etching, an etchant solution of palladium, consisting of ammonium iodide of 4wt% or above, iodine of approximately 0.01wt% and water for the remainder, is used.

CONSTITUTION: An N type region 2 is formed on a P type Si substrate 1 by diffusion or by performing ion implantation, and an SiO<sub>2</sub> film 3 is generated on the whole surface by performing a heat treatment. Then, an aperture 4 is provided on the film 3 corresponding to the region 2 by performing a photoetching method, and a Pd film 5 is coated on the whole surface including the aperture 4. Subsequently, a heat treatment is performed at the temperature of 150°C or above, a palladium silicide layer 6 is formed in the vicinity of the aperture 4 by having the film 5 and the region 2 reacted each other, and then a non-reacted film 5 is removed using the mixed solution of ammonium iodide and iodine. At this time, the composition of solution is formed as follows: 4wt% or above ammonium iodide, 0.01wt% or above iodine and water for the remainder. The above etchant is used, and an Al electrode 8 is coated on the remaining layer 6 through the intermediary of Ti-W alloy film 7.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—171126

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/306  
C 23 F 1/00

識別記号

庁内整理番号  
H 8223—5F  
7011—4K

④ 公開 昭和59年(1984)9月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ パラジウムのエッチング液

地株式会社日立製作所中央研究  
所内

① 特 願 昭58—44235

② 発 明 者 岩田誠一

② 出 願 昭58(1983)3月18日

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑦ 発 明 者 菅城象二郎

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

③ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

⑦ 発 明 者 菊地彰

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番

④ 代 理 人 弁理士 高橋明夫 外1名

明 細 書

発明の名称 パラジウムのエッチング液

特許請求の範囲

重量比において、ヨウ化アンモニウム塩4wt%以上、ヨウ素塩0.01wt%以上、残部水から成るパラジウムのエッチング液。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明はパラジウムのエッチング液に関する。

〔背景技術〕

従来、シリコン半導体装置のケイ化パラジウム電極の製造においては、主表面が絶縁膜で覆われたシリコン半導体基体上に、一部孔を開口しシリコン半導体表面を露出させた後、パラジウムを蒸着し、さらに熱処理を行ない、上記開口部のみケイ化パラジウムを形成し、未反応のパラジウムのみをヨウ化カリウム、およびヨウ素の混合水溶液で除去することにより形成した。ヨウ化カリウム、およびヨウ素の水溶液は、パラジウムをエッチングするが、ケイ化パラジウムをほとんどエッチ

ングしないため、上記開口部のみ選択的にケイ化パラジウムを形成することができた。

しかし、ヨウ化カリウム、およびヨウ素の水溶液には、カリウムが含まれる。また、ヨウ化カリウムには一般に、ナトリウムが不純物として多量に含まれる。ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属は、シリコン半導体装置に広く用いられる酸化シリコン膜中の拡散が極めて早く、また、イオン化し易い。このように、イオン化したアルカリ金属は、シリコン半導体の表面電位を変動させる。シリコン半導体の表面電位の変動は、MOSダイオードのしきい値電圧変動等、シリコン半導体装置の特性不良を引き起こす。このため、ヨウ化カリウム、およびヨウ素の混合水溶液をケイ化パラジウム電極の作製に用いるのは望ましくない。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、シリコン半導体装置のケイ化パラジウム電極の製造法において、アルカリ金属を含まないパラジウムとケイ化パラジウムの選択エッチング液を提供することである。

## 〔発明の概要〕

本発明は、ヨウ化カリウムを使用することなしに、ヨウ化アンモニウムを使用するものである。

ヨウ化カリウムはカリウムを含むが、さらにカリウムと同族同素であるナトリウム等のアルカリ金属を不純物として含む。先に述べたように、アルカリ金属は、シリコン半導体装置の特性不良の原因となる。一方、ヨウ化アンモニウムはアルカリ金属をほとんど含まない。このため、シリコン半導体装置製造工程中に本発明によるパラジウムのエッチング液を使用しても、シリコン半導体装置の特性不良を引き起こすことはない。

## 〔発明の実施例〕

以下、ケイ化パラジウム電極を用いたp-nダイオードの製造法に関する実施例を用いて、本発明を詳細に説明する。

まず、第1図に示すように、p型半導体基板に通常の拡散法、およびイオン注入法によりn型領域2を形成し、その後、熱酸化により、酸化シリコン膜3を形成した。さらに、通常写真食刻法に

チンクし、配線層を形成した。

次に、ヨウ化アンモニウムおよびヨウ素の混合水溶液によるパラジウムのエッチング速度を第4図および第5図に示す。

第4図はヨウ化アンモニウムおよびヨウ素混合水溶液のヨウ素濃度によるパラジウムのエッチング速度依存性を示したものである。なお、ヨウ化アンモニウムと水との重量比は0.5で、測定温度は25℃である。第4図より、ヨウ素濃度が重量比で0.01wt%以上であれば、パラジウムのエッチング速度は15nm/min以上である。また、ヨウ化アンモニウムおよびヨウ素の混合水溶液によるケイ化パラジウムのエッチング速度は約1~1.5nm/min程度である。従つて、ヨウ素濃度が0.01wt%以上であれば、ケイ化パラジウムとパラジウムのエッチング速度比は10倍以上となり、パラジウムのみを選択的にエッチングし、ケイ化パラジウムのみを残すことができる。

第5図はヨウ化アンモニウムおよびヨウ素混合水溶液のヨウ化アンモニウム濃度によるパラジウ

より、孔4を酸化シリコン膜3に開口した。次に通常の蒸着法によりパラジウム膜5を形成した。

さらに、第2図に示すように、150℃以上の熱処理を行ないパラジウム膜5とn型シリコン基板2とを反応させることにより、孔4の近傍にケイ化パラジウム層6を形成した。その後、第3図に示すように、ヨウ化アンモニウムおよびヨウ素の混合水溶液により、未反応のパラジウム膜5を除去した。このとき、ヨウ化アンモニウムおよびヨウ素の混合水溶液の濃度を重量比で、ヨウ化アンモニウム4wt%以上、ヨウ素0.01wt%以上とすると、同液によるパラジウムのエッチング速度は、ケイ化パラジウムのエッチング速度の10倍以上であるため、ケイ化パラジウム層6は、未反応パラジウム膜5のエッチング後も、存在することから、ケイ化パラジウム電極が形成できた。

さらに、チタンおよびタングステンの合金膜7、アルミニウム膜8を順次通常の蒸着法で形成し、さらに、通常の写真食刻法でアルミニウム膜8、チタンおよびタングステンの合金膜7を順次エツ

ムのエッチング速度依存性を示したものである。なお、ヨウ素とヨウ化アンモニウムの重量比は0.1であり、測定温度は25℃である。第5図より、ヨウ化アンモニウム濃度が重量比で4wt%以上あれば、パラジウムのエッチング速度は15nm/min以上である。また、ヨウ化アンモニウムおよびヨウ素の混合水溶液によるケイ化パラジウムのエッチング速度は1~1.5nm/min程度である。従つて、ヨウ化アンモニウム濃度が4wt%以上あれば、ケイ化パラジウムとパラジウムのエッチング速度比は10倍以上であり、パラジウムのみを選択的にエッチングでき、ケイ化パラジウムのみを残すことができる。

第4図、および第5図の結果から、重量化において、ヨウ素濃度が0.01wt%以上で、かつ、ヨウ化アンモニウムが4wt%以上であれば、ヨウ化アンモニウムおよびヨウ素の混合水溶液で、10倍以上の選択比で、パラジウムをエッチングし、ケイ化パラジウムを残すことができる。

図面の簡単な説明

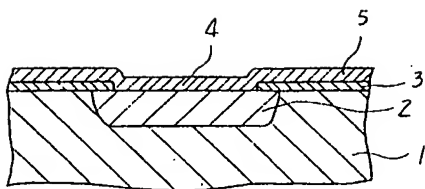
第 1 図乃至第 3 図は本発明の一実施例を示す工程図、第 4 図および第 5 図は本発明の効果を示す曲線図である。

1、2…シリコン半導体基板、3…酸化シリコン膜、4…孔、5…パラジウム膜、6…ケイ化パラジウム層、7…チタンおよびタングステンの合金膜、8…アルミニウム膜。

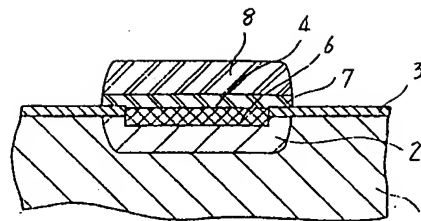
代理人 弁理士 高橋明夫



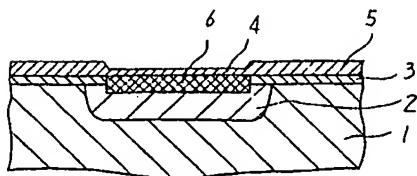
第 1 回



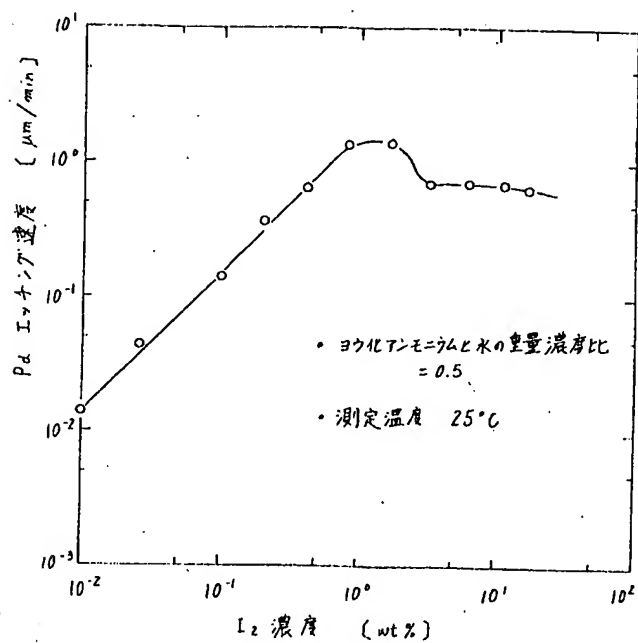
第 3 回



第 2 . 回



第 4 図



第 5 図

